Wissenschaftliche Betrachtung
der wichtigsten
in der
Papierfabrikation
vorkommenden Operationen:
das Kochen, Bleichen und Leimen des Papierstoffes.

Inaugural-Dissertation
der
philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Dr. B. Schubert.

Rostock.
Carl Boldt's Buchdruckerei.
1873.

Einleitung.

Seit die Menschheit einigen Anspruch auf Cultur machte, seitdem überhaupt geistige Producte geschaffen wurden, so lange ist auch das Bedürfniß gewesen ein Mittel zu besitzen, worauf diese geistigen Producte niedergeschrieben werden konnten, um dieselben sich und der Nachwelt aufzubewahren. Schon im Alterthume suchte man sich dieses Mittel zu schaffen, und es gelang ein Papier herzustellen, welches den damaligen noch bescheidenen Ansprüchen in dieser Hinsicht vollkommen genügte.

Die alten Aegypter mögen wol die Ersten gewesen sein, welche sich ein solches Material zu ihren Schriftrollen schufen. Sie bereiteten sich dieses aus einer zu den schilfartigen Gräsern gehörenden Pflanze, der Cyperus papyrus oder Papierstaude, welche am Nil wächst, und lösten zuerst die äußere harte, kieselsäurehaltige Schale, die zu dem angegebenen Zwecke keine Verwendung finden konnte, ab, und benutzten nur die im Innern liegenden Fasern, an welchen die Papyrusstaude sehr reichhaltig ist, dazu, sich ihr Papier zu verfertigen und verfuhren dabei folgendermaßen: Nachdem sie eine Schicht Fasern auf einem Brette gebildet hatten, bestrichen sie dieselben mit einer klebrigen Flüssigkeit, damit die zweite Schicht sich mit der ersten innig verbinden konnte; je nach der Dicke des herzustellenden Papiers klebten sie zwei oder mehrere Schichten dieser Pflanzenfaser auf einander, preßten sie des besseren Zusammenhanges und der Gleichmäßigkeit wegen, und ließen die so hergestellten Bogen an der Sonne trocknen.

Das Alter dieser Erfindung ist mit Gewißheit nicht festzustellen, doch mögen wol um das Jahr 600 v. Chr. die ersten Versuche gemacht worden sein.

Später verwandten auch die Römer vielen Fleiß auf die Herstellung ihres Papieres, bereiteten auch schon mehrere

Sorten; ihr Rohmaterial bestand ebenfalls, wenigstens im Anfange, aus der genannten Cyperus papyrus und der papyrus syriaca oder nilotica, welche sie besonders aus der Gegend von Syrakus bezogen, woselbst diese Pflanze, wie Plinius berichtet, in großer Menge in stehenden Gewässern vorkam, und Cassiodorus meldet uns ausführlich von diesem eigenthümlichen Papier, von welchem er sagt, es sei weiß wie Schnee und aus kleinen Stückchen zusammengesetzt, deren Zusammenfügung man aber nicht mehr bemerken könne. —

Noch jetzt verfertigen die Japanesen ihr gewöhnliches Schreibpapier meistens aus Baumrinde und ähnlichen Pflanzenstoffen; z. B. liefern die lange gekochten, frischen Zweige des Papiermaulbeerbaums (Morus papyrifera) den Faserstoff, und ein Absud der Wurzel einer Malvacea (Alcea), sowie Reiswasser den Leim zur Papiermasse, die in Bambusformen geschöpft und dann gepreßt wird. —

Nachdem ein größerer Bedarf an Papier nöthig wurde, wollte doch die Herstellungsweise desselben aus der Papyrusstaude nicht mehr genügen, weshalb auch schon im 8. Jahrhundert dieses Papier durch das Baumwollenpapier verdrängt wurde, und es scheint auch, als wenn in dieser Zeit der Bast der Bäume zu Papierstoff verwendet worden wäre. Im 11. Jahrhundert kam das Baumwollenpapier jedenfalls durch die Mauren nach Spanien, und hier finden sich auch die ersten Papiermühlen vor, die sich später, ungefähr um's Jahr 1300, auch in Italien, Frankreich und Deutschland verbreiteten.

In diesen Papiermühlen wurde das Papier auf ziemlich einfache Weise, aber auch in verhältnißmäßig geringen Mengen mit der Hand verfertigt, und hat dieses Verfahren, Papier zu bereiten, mit geringen Abänderungen und Verbesserungen bis in das erste Viertel unsers Jahrhunderts in Deutschland bestanden. Dann aber mit überraschender Schnelligkeit hat die Papierfabrikation einen so vollständigen Umschwung erlitten, daß die Fabrikation von heute, mit der des vorigen Jahrhunderts verglichen, eine gänzlich verschiedene ist. Die Mechanik und Chemie, welche beide Wissenschaften ebenfalls erst in der neuern Zeit auf den Standpunkt gelangt sind, auf welchem

wir sie jetzt sehen, haben uns die Mittel an die Hand gegeben, die Papierfabrikation in ganz anderer Weise zu betreiben, als wie dies ehedem möglich war. Die Mechanik lehrte uns zweckentsprechende und in ihrer Erfindung wirklich großartige Maschinen zu bauen, die Chemie hat uns rationelle Methoden zum Kochen, Waschen, Bleichen, Färben u. s. w. geliefert, Operationen, welche die Eigenschaften des heutigen Papieres von dem Papiere unserer Vorfahren so wesentlich unterscheiden.

Die Wissenschaft lehrt uns, daß die Cellulose der ungebrauchten Pflanzen ganz dieselbe ist, wie die in den Hadern, und es scheint hiernach, als ob alle Pflanzen geeignet seien, Material für die Papierfabrikation zu liefern; allein dies ist nicht der Fall, da der Versuch gezeigt hat, daß man nicht gleiche Resultate mit allen Pflanzen erreichen kann, und dies liegt in der Form der Cellulose und an dem Reichthume der betreffenden Pflanze an Cellulose. Es weist die Cellulose der Pflanzen drei charakteristische Formen auf: 1. die des Schlauches, 2. die der Membran und 3. die der Faser. Die unter 1 und 2 angeführten Formen haben für die Papierfabrikation durchaus keine Bedeutung, im Gegentheil, man muß immer sorgfältig bemüht sein dieselben durch die Koch- und Waschprocesse zu entfernen. Dagegen giebt die dritte Form, die der Faser, das wahre Material für die Papierfabrikation, und von diesem Gesichtspunkte aus sollen auch in Folgendem die einzelnen Operationen einer nähern Betrachtung unterzogen werden, und zwar zuerst

Das Kochen.

Es bezweckt theils das Reinigen, theils das Entfärben der Hadern, und es ist die Zeitdauer, während welcher das Kochen geschieht, abhängig von der Güte und Beschaffenheit, d. h. von dem Grade der Reinheit und Färbung der Faser.

Diese Operation, welche eine der wichtigsten in der Papierfabrikation ist, da die ihr folgenden in ihren Resultaten von einem guten Kochen abhängig sind, läßt sich von zwei Seiten beleuchten; nämlich es ist vortheilhaft, die physikalischen und chemischen Wirkungen beim Kochen einzeln zu betrachten.

Gehen wir deshalb zuerst auf die physikalischen Einflüsse näher ein.

Durch das Mikroskop kann man sich überzeugen, daß die Fasern kleine Röhrchen sind, deren Wände aus eingehüllten Fäden bestehen, und in Folge dessen stehen auch die Haderfasern unter den Einflüssen der Endosmose, welche bewirkt, daß jede organische Wandung, die auf jeder Stelle ihrer Oberfläche mit verschiedenartigen Flüssigkeiten getränkt wird, von denen die eine, wie in unserm Falle eine alkalische Lösung ist, die andere Wasser, in dem Augenblicke durchdrungen wird, wo die beiden Flüssigkeiten bei demselben Gewichte dieselbe Menge Alkali enthalten. Dies ist die Bedingung unter welcher sich die lignose Faser des Flachses, Hanfes, Strohs, der Nesseln und alle Bastfasern bei Zutritt der Lauge befinden. Diese Eigenthümlichkeit der vegetabilischen Membranen kommt der Wärme zu Hülfe, denn die Wirkung der Wärme oder des Dampfdruckes allein, ist nicht hinreichend, die Faser mit der Lauge durchdringen zu lassen.

Untersuchen wir jetzt die Wirkung des Dampfes näher. Der Kochkessel enthält, ehe Dampf in denselben eingeführt wird, Luft von einer Atmosphäre, und kommt dann der Dampf mit derselben in Berührung, so findet man nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze, daß die Ausdehnung einer Mischung von Luft und Dampf gleich ist der Summe der Ausdehnungen dieser beiden verschiedenen Fluida; daß die Wichtigkeit dieser Thatsache beim Kochen von Bedeutung ist, werden wir in der Folge sehen.

Will man z. B. mit einem Dampfdrucke von 3 Atmosphären arbeiten, welcher einer Temperatur von 134° (genau 133,9°) entspricht, so wird, wenn auch im Dampfkessel diese Spannung herrscht, im Kochkessel noch lange nicht die Temperatur 134° betragen, wie wir im Verlaufe der folgenden Berechnung sehen werden.

Es soll zunächst die nöthige Dampfmenge bestimmt werden unter der Voraussetzung, als wenn keine Verzögerung der Erwärmung vorhanden wäre, was allerdings in Wahrheit der Fall ist, da im Anfange der Operation der Kocher kalt, oder dessen Temperatur wenigstens eine sehr niedrige ist.

Die Wärmemenge, um die Temperatur der Fasern von einem Grad auf den andern zu bringen, ist ungefähr der des Wassers gleich. Ist Q die in 1 Kilogramm Wasserdampf enthaltene Wärmemenge, so ist nach Regnault:

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\ T$$

wo T die Temperatur des Dampfes bedeutet, wobei zu bemerken, daß 1 Klgr. Dampf von der Temperatur T

$$(606{,}5 + 0{,}305\ T) - 1 \text{ Klgr.}$$

Wasser auf 1^0 erhöht; oder:

$$\left(\frac{606{,}5 + 0{,}305\ T}{n}\right) - 1 \text{ Klgr.}$$

Wasser auf die Temperatur von n^0 erhöhen kann.

Hieraus folgt also, daß man bei der gegebenen Temperatur $T = 134^0$ mit diesen 134^0 3,83 Klgr. Stoffe, die in dem Kochapparate enthalten sind, erhitzen kann. Man muß jedoch noch die zur Erhitzung des Kochers nöthige Wärme hinzufügen. Die Wärmecapazität des Eisens ist ungefähr = 0,11, oder mit andern Worten: diese Zahl ist die zur Erhöhung von 1 Klgr. Eisen von einem Grad auf den andern nöthige Wärmemenge, wobei das Wasser zur Einheit angenommen ist.

Nach der Formel

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\ T$$

findet man, daß 1 Klgr. Dampf von 134^0

$$= \frac{646{,}5}{0{,}11 . 134} - 1 = 43{,}86 - 1$$

$$= 42{,}86 \text{ Klgr.}$$

Eisen zu erhöhen im Stande ist, d. h. dasselbe von einem Grad auf den andern zu bringen.

Ist nun G = Gewicht des Wassers und der übrigen Stoffe im Kocher, und G_1 das Gewicht des Kochapparates selbst, so wird das ganze verbrauchte Dampfgewicht

$$= \frac{G}{3{,}83} . \frac{G_1}{42{,}86} \text{ Klgr. sein.}$$

Es ist aber noch die durch Ausstrahlung verloren gegangene Wärme zu berücksichtigen, welche sich nach der Newton'schen Formel

$Q_1 = O . \varepsilon\ (t - t_1)$ berechnet wobei O die Oberfläche

des Körpers, ε eine variable Zahl, die für jedes besondere Material zu bestimmen bleibt, t die Temperatur des Körpers und t_1 die äußere Temperatur bedeutet.

Man würde die Abkühlung, welche durch die ausstrahlende Wärme bewirkt wird, sehr ermäßigen, wenn man die Kochapparate mit einer Verkleidung versehen würde, die aus einem schlechten Wärmeleiter bestände, z. B. aus Holz oder aus thonartigen Substanzen.

Nimmt man nun an, daß der Druck im Dampfkessel mit dem im Kocher im Gleichgewichte steht, so wird trotzdem die Erhitzung im Kochapparate (die Temperatur) nicht dieselbe Höhe haben wie im Dampfkessel, was noch bewiesen werden soll.

Durch die Zuführung des Dampfes hat sich die Luft im Kochapparate erhitzt; da nun ihr Volumen nicht zunehmen kann, so ist ihr Druck, der vorher gleich einer Atmosphäre war, nach dem Mariotti'schen Gesetze

$D = (1 + \alpha)$ Atm. geworden, wo α der Ausdehnungscoefficient der Luft $= 0{,}00366$ ist also $D = 1{,}00366$ Atm. beträgt. Der wirkliche Dampfdruck im Kochkessel würde also sein, wenn man das angenommene Beispiel festhält:

3 Atm. — 1 — α t^1 nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze. Die Schätzung dieses Druckes ist nur durch Probiren möglich, indem man der Temperatur t^1 willkürliche Werthe giebt und sie feststellt, wenn der Theil des Dampfdruckes mit dieser Temperatur gut übereinstimmt. Wenn man so operirt, so kommt man auf 114°, die einem wirklichen Drucke von 1,6 Atmosphären entsprechen.

Es mag vielleicht für den ersten Augenblick befremdend erscheinen, daß, wenn man in einen Apparat Dampf von 134° einführt, man diesen nur bis auf 114° erwärmen kann. Es erklärt sich aber daraus, daß die Temperatur des Dampfes nur in einem gezwungenen Verhältnisse zum Drucke steht, sobald ein Ueberschuß von Flüssigkeit vorhanden ist. Würde hiernach die Temperatur des Kochers die Grenze von 114° überschreiten, so würde eine gewisse Wassermenge im Kocher selbst sich in Dampf verwandeln, und der Druck in diesem Apparate größer werden, als der im Dampfkessel, und hieraus

dürfte sich wol auch die Erscheinung erklären lassen, daß der Kochapparat explodiren kann, während der Dampfkessel in voller Ordnung bleibt, obwol beide mit einander in Verbindung stehen. Fälle der Art sind schon mehrere eingetreten. Es würde demnach sehr dienlich sein, wenn man, ehe Dampf in den Kochapparat eingelassen wird, erst die Luft aus demselben entferne.

Da die äußere Luft eine bedeutende Abkühlung auf den Kochapparat und demnach auch auf dessen Inhalt ausübt, so ist es nicht uninteressant zu untersuchen, wie groß die Zeitdauer ist, während welcher sich die Flüssigkeit und die andern Substanzen im Apparate bis auf ein gegebenes Maß abkühlen, vorausgesetzt, daß nach erfolgtem Kochen mit Zuführung von Dampf aufgehört wird.

Ist Q die im Apparate enthaltene Menge von erhitzter Lauge und erhitztem Stoff; σ und σ_1 die spezifischen Wärmen derselben; T_0 die anfängliche Temperatur, T_1 die Endtemperatur, d. h. die Temperatur bis auf welche die Abkühlung erfolgen soll; t_1 die Temperatur der äußern, den Kochapparat umgebenden Luft; w der Abkühlungscoefficient der Gefäßwand, auf die Stunde bezogen; k der Wärmeabgabecoefficient der Oberfläche des Inhalts im Kocher, ebenfalls auf die Stunde bezogen, O die Größe der genannten Oberfläche in Quadrat-Metern; F die Gesammtoberfläche des Kochers, bis zur Oberfläche des Inhalts im Apparate gerechnet; Z die Zeitdauer der Abkühlung in Stunden, und δ die Abkühlungsgeschwindigkeit in Graden. Vorausgesetzt wird noch, daß der Kocher seine rotirende Bewegung während dieser Zeit fortsetzt, damit man annehmen kann, daß die Temperatur an allen Stellen im Innern des Apparates, während desselben Zeitmomentes gleichen Werth habe.

Da man die Abkühlungsgeschwindigkeit durch die Anzahl von Temperaturgraden mißt, die ein Körper durch Abkühlung pro Sekunde verliert, so läßt sich zunächst δ bestimmen, wenn T — t die Temperatur ist, um welche sich der Inhalt im Kochkessel in Z Stunden abkühlt; es ist dann:

$$\delta = \frac{T - t}{Z} \cdot \frac{1}{3600},$$

da aber T nicht constant ist, so ist:

$$\delta = \frac{d\ T}{d\ Z} \cdot \frac{1}{3600}.$$

Hieraus bestimmt sich weiter die Wärmemenge

$$W = Q\ (\sigma + \sigma_1)\ \delta\ .\ 3600.$$

Da aber auch δ während des Zeitraumes nicht constant bleibt, so kann man nur behaupten, daß:

$$d\ W = Q\ (\sigma + \sigma_1)\ .\ 3600\ .\ d\ \delta \text{ ist.}$$

Wäre T während der ganzen Zeit über constant, so würde sein:

$$W = w\ (T - t_1)\ F + k\ (T - t_1)\ O.$$

Da dies aber nicht der Fall ist, so muß:

$$d\ W = w\ F\ d\ T + k\ O\ d\ T, \text{ oder:}$$

$$d\ W = (w\ F + k\ O)\ d\ T \text{ sein;}$$

und dann auch:

$$3600\ Q\ (\sigma + \sigma_1)\ d\ \delta = (w\ F + k\ O)\ d\ T.$$

Setzt man den Werth für $d\ T = 3600\ \delta\ .\ d\ Z$ ein, so erhält man:

$$-\ 3600\ Q\ (\sigma + \sigma_1)\ d\ \delta = (w\ F + k\ O)\ 3600\ \delta\ .\ d\ Z.$$

Negativ ist die eine Seite deshalb, weil, je größer die Zeit, desto größer die Abkühlung ist.

Bezeichnet man nun mit δ_a die Anfangsabkühlungsgeschwindigkeit und mit δ_e die Endabkühlungsgeschwindigkeit, so ist:

$$\int_{\delta_a}^{\delta_e} \frac{d\ \delta}{\delta} = - \int_0^Z \frac{w\ F + k\ O}{Q\ (\sigma + \sigma_1)}\ .\ d\ Z.$$

Wenn dieses Integeal ausgeführt wird, so ergiebt sich:

$$\text{lognat} \frac{\delta_e}{\delta_a} = - \frac{w\ F + k\ O}{Q\ (\sigma + \sigma_1)}\ .\ Z$$

δ_a und δ_e lassen sich aus den früheren Gleichungen berechnen und zwar:

$$\delta_a = \frac{(w\ F + k\ O)\ (T_0 - t_1)}{3600\ Q\ (\sigma + \sigma_1)}, \text{ und}$$

$$\delta_e = \frac{(w\ F + k\ O)\ (T_1 - t_1)}{3600\ Q\ (\sigma + \sigma_1)},$$

und es findet sich dann für die zu bestimmende Zeitdauer, während welcher die Abkühlung erfolgt ist:

$$Z = \frac{Q(\sigma + \sigma_1)}{w F + k O} \text{ lognat } \left(\frac{T_0 - t_1}{T_1 - t_1}\right).$$

Würde man also den Inhalt des Kochapparates nach erfolgtem Kochen in demselben belassen, und der Abkühlung durch die äußere Luft aussetzen, so würde, angenommen, daß der Kocher seine rotirende Bewegung auch nach dem erfolgten Kochen noch fortsetzt, die Zeitdauer der Abkühlung sein:

$$Z = \frac{Q(\sigma + \sigma_1)}{w F + k O} \text{ lognat } \left(\frac{T_0 - t_1}{T_1 - t_1}\right) \text{ Stunden.}$$

Der Wärmeabgabecoefficient k ist nach Péklet = 8,3, und der Abkühlungscoefficient w nach Redtenbacher = 20 zu setzen, obwol beide Coefficienten noch nicht als vollständig sicher anzusehen sind.

Nachdem die physikalischen Einflüsse beim Kochen der Haderfaser eingehend behandelt worden sind, so soll dies auch mit den chemischen Einflüssen in Folgendem geschehen.

Werden Fette mit starken Basen behandelt, so erhält man Seifen; bringt man Talg, Palmöl oder sonst irgend ein Fett mit Natronlauge zusammen unter Einwirkung von Wärme, so entsteht vorerst eine trübe Flüssigkeit, die aber, da das Natron das Fett nach und nach auflöst, klarer wird, bis bei fortgesetztem Kochen der sogenannte Seifenleim entsteht; bei dieser Auflösung geht eine Zersetzung der Fette vor sich, und diese bezeichnet man mit dem Namen Verseifung der Fette. Talg z. B. besteht aus 3 Stoffen, dem Stearin, Palmitin und Olein (Elain), und bei der Verseifung durch Natron- oder Kalilauge zersetzen sich diese Stoffe in Stearinsäure und Glycerin, Palmitinsäure und Glycerin und Oleinsäure und Glycerin, und die genannten Säuren bilden dann stearinsaures- palmitinsaures- und oleinsaures Natron oder Kali, während das Glycerin in der Lauge zurückbleibt.

Ein ganz ähnlicher Vorgang geht nun beim Kochen der Hadern mit einer kaustischen Lauge vor sich, da dieselben bedeutende Mengen von Fetten verschiedener Art enthalten.

Das Kochen der Hadern geschieht stets unter Einwirkung von Alkalien, welche, wie man sieht, die Eigenschaft haben, daß sie eine auflösende Wirkung ausüben, indem sie mit den Fett-, Harz- und Farbstoffen, welche mehr oder weniger in den Hadern vorkommen, lösliche Verbindungen eingehen, und dann diese löslichen fettsauren Salze leicht durch Waschen entfernt werden können.

Die proteinhaltigen Substanzen in den Hadern werden jedoch durch Alkalien nicht gelöst, und dies ist auch für die Zwecke der Papierfabrikation sehr vortheilhaft, da sie dem Papierstoffe die Geschmeidigkeit geben, und schon deßhalb muß man darauf Bedacht haben diese Proteinsubstanzen der Faser zu erhalten.

Die Alkalien, welche zum Kochen angewendet werden, sind vorzugsweise gebrannter Weißkalk, Soda und Potasche, ersterer jedoch ist gegenwärtig am meisten in Gebrauch, oder auch ein Gemenge von Kalk und kohlensaurem Natron, seltener kohlensaures Natron oder Kali allein, theils wegen ihres zu hohen Preises, theils auch, und dies bezieht sich namentlich auf das kohlensaure Kali, weil ihre Laugen eine zu starke kaustische Wirkung äußern, und in Folge dessen, besonders die Flachsfaser zersetzen, und aus diesem Grunde findet die Potasche auch höchst selten Anwendung.

Der Kalk, den man meist seiner Billigkeit wegen allein anwendet, bildet allerdings Verbindungen, die weit weniger löslich sind, als die von Natron und Kali mit Fetten, und übt auch keine eigentliche auflösende Wirkung aus; er wird aber leicht von den Fetten aufgenommen, und geht mit einigen Säuren Verbindungen ein, welche die der Cellulose fremden Körper theils zurückhalten, theils entfernen, und auf diese Weise wesentlich zu dem Reinigen beitragen.

Einen besondern Vorzug hat der Kalk darin, daß er auf Farben und ganz besonders auf die blauen eine zerstörende Wirkung ausübt und so die Faser entfärbt, was ja auch ein Hauptzweck des Kochens ist. Sein größter Fehler besteht aber darin, schwerlösliche Seifen zu bilden, deren man sich nur mit Verlust entledigen kann, und die, wenn sie nicht vollständig

entfernt werden, die Farben gewisser Papiersorten beeinträchtigen, (z. B. bei den mit Chromgelb gefärbten Papieren), beim Leimen des Papieres die Auflösung der Harzseife verhindern, und die, so eingehüllte Faser gegen die directe Einwirkung der Bleichmittel schützen können.

Der Kalk muß möglichst frei von Thon, und sollte bei der Verwendung immer gut und frisch gebrannt sein, indem derselbe, wenn er längere Zeit gebrannt aufbewahrt wird, leicht mit der Feuchtigkeit und der Kohlensäure der Luft in Berührung kommen kann, wodurch er in kohlensauren Kalk übergeht, zerbröckelt und zu feinem Pulver zerfällt, wodurch seine Wirksamkeit natürlich sehr reducirt wird.

Außer den genannten Alkalien: Kalk, Soda und Potasche, könnte man noch den Baryt und das Ammoniak für das Kochen der Hadern benutzen; man könnte den Baryt an Stelle des Kalkes substituiren, welcher vor dem Kalke den Vortheil voraus hat, daß er eine viel größere Löslichkeit besitzt, denn 2 Theile heißes Wasser, oder 20 Theile kaltes, lösen 1 Theil Baryt auf, während zur Lösung eines Theiles Kalk 750 Theile Wasser nöthig sind, und deshalb wendet man auch seiner schweren Löslichkeit wegen nicht Kalkwasser, sondern Kalkmilch beim Kochen an. Der Baryt hat jedoch einen Nachtheil, den der Kalk nicht hat, nämlich die schwierigere Entfernung der Kohlensäure aus seiner kohlensauren Verbindung. Nichts destoweniger könnte seine Anwendung in gewissen Fällen von Vortheil sein.

Was das Ammoniak anlangt, so wirkt es durchaus kräftig auf alle fettigen und farbigen Substanzen ein, und hat dabei den Vortheil, daß es die Faser fast gar nicht angreift; leider macht aber seine ganz außerordentliche Flüchtigkeit seine Anwendung beim Kochen, wenn auch nicht gerade unmöglich, so doch sehr schwierig, und schon deshalb ist es für den praktischen Gebrauch nicht wol geeignet.

Am besten bleiben immer das Natron und der Kalk als Agentien für das Kochen. Es ist nicht gerade unbedingt nöthig, daß die angewandte Basis in freiem Zustande sei, man kann sie auch durch irgend eine Verbindung ersetzen, wenn diese

Verbindung nur löslich ist und eine alkalische Reaktion ausübt. Deßhalb kann man das Natron sehr gut in seiner Verbindung mit Kohlensäure zur Anwendung bringen, also durch das kohlensaure Natron oder die Soda ersetzen. Die kohlensaure Verbindung des Natrons behält die alkalischen Eigenschaften bei, nur wirkt kohlensaures Natron nicht mehr so intensiv als Natron allein. Die Verbindung des Kalkes mit Kohlensäure, die Kreide erleidet eine Ausnahme, da diese Verbindung vollständig unlöslich ist.

Man wendet den Kalk in der Neuzeit fast durchgängig allein an, hat aber, wie gesagt den Nachtheil, mit den Fettsäuren unlösliche Salze zu bilden, wodurch die Faser mit fremden Stoffen behaftet bleibt. Die Methode des Kochens mit Soda allein, hat man fast allgemein verlassen, jedenfalls wegen des Kostenpunktes; es fragt sich jedoch, ob dieser Vortheil, den der wohlfeilere Kalk bietet, nicht zu theuer erkauft ist. Die Soda, oder vielmehr ihr Natron bildet mit den Fettsäuren, sowie mit allen andern Säuren lösliche Salze, während dies beim Kalk nicht der Fall ist. Diese löslichen Salze werden natürlich durch das Waschen sehr leicht entfernt werden können, beim Kalk ist dies jedoch anders, denn die von ihm gebildeten unlöslichen Salze bleiben an der Faser haften, und lassen sich, ihrer Unlöslichkeit wegen durch das Waschen nicht leicht fortbringen, und es entsteht dann, wenn man sie durch diese Operation durchaus entfernen will, ein nicht unbeträchtlicher Verlust an Fasern, und thut man es nicht, so bleiben die Kalksalze an der Faser theilweise zurück und gehen mit in die Bleiche über, bringen demnach schädliche Stoffe hinein, weshalb die Bleiche eine viel kräftigere sein muß als bei der durch Soda gekochten Faser. Aus diesen Gründen läßt sich leicht ersehen, daß es rationeller wäre beim Kochen nur Soda anzuwenden. —

Das Bleichen des Stoffes.

Schon früher, vor der Entdeckung des Chlors, welches jetzt allgemein als Bleichmittel Verwendung findet, kannte man das Bleichen des Papierstoffes, und zwar geschah dies durch die

gewöhnliche Rasenbleiche. Die ersten Versuche mit der Chlorbleiche wurden 1792 in Frankreich durch den Chemiker Berthollet angestellt.

Das Chlor, 1774 von Scheele entdeckt, ist ein Gas von gelblich grüner Farbe, woher auch der Name, jedoch kein permanentes Gas, da es sich durch hohen Druck in einen andern Aggregatzustand, den flüssigen überführen läßt; man kann es nämlich durch einen Druck von 4 Atmosphären und einer Temperatur von 15° C flüssig darstellen, und erscheint in dieser Form als eine gelbe klare Flüssigkeit, dessen specifisches Gewicht gleich 1,33 ist. Dieses flüssige Chlor ist sehr flüchtig wenn man es unter den gewöhnlichen Druck wieder zurückführt. Unter diesem Drucke und in einer Temperatur von 20° C. löst das Wasser das 1½fache seines Volumens von diesem Gase auf, und diese Lösung, welche dieselben Eigenschaften wie das gasförmige Chlor hat, zerstört ebenfalls die Pflanzenfarben.

Die Operation des Bleichens, welche nach dem Waschen und dem Mahlen der Hadern in Halbstoff erfolgt, hat die Zerstörung oder Veränderung derjenigen Stoffe zum Zwecke, welche durch das Kochen und Waschen noch nicht entfernt werden konnten, und diese Stoffe gehen durch den Prozeß des Bleichens Verbindungen ein, die sich im Wasser lösen. Die Körper welche in dem Halbstoffe vor dessen Bleichen verbleiben sind Membran, gewisse inkrustirende Substanzen und einige Farbstoffe, und diese aus dem Halbstoffe zu entfernen ist die Aufgabe des Bleichens.

Alle genannten Substanzen, welche noch im ungebleichten Stoffe die Faser mehr oder weniger umgeben, bestehen größtentheils aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, denen zuweilen auch noch Stickstoff beigesellt ist.

Es handelt sich nun darum, auf diese Substanzen in einer Weise einzuwirken, daß die ursprüngliche Anordnung ihrer Theilchen unter einander aufgehoben wird, ohne jedoch die Faser, als den einzigen Stoff, der sich in Papier verwandeln läßt, anzugreifen.

Von den genannten 4 Elementen, H, C, O und N, sind nur der H und O mit hinreichend bekannter Affinität ausge-

stattet, um zu wissen, welches die Körper seien, wit welchen sie sich vorzugsweise leicht vereinigen. Da nun das Chlor zu dem Wasserstoff eine sehr große Verwandtschaft besitzt, so ist man auch zunächst auf diese Eigenschaft angewiesen, um die Substanzen, welche entfernt werden sollen, umzubilden oder zu zerstören. Die Wirkungsweise des Chlors kennt man noch nicht genau; da man jedoch weiß, daß es eine große Affinität zum Wasserstoff hat, welcher letzterer ein Bestandtheil der Pflanzen ist, so nimmt man an, daß es den Wasserstoff der Substanzen absorbirt, Chlorwasserstoffsäure bildet, und so die Farben und andere Stoffe zerstört.

Nach Orioli greift das Chlor zunächst den Farbstoff, als das am wenigsten stabile Element, an, entzieht ihm seinen Wasserstoff, wirkt dann auf die Fettsubstanzen und erst hierauf auf die Faser. Während der ersten Reaktion bleicht die Papiermasse, während der zweiten verliert sie ihre Durchscheinbarkeit, wird trüber und geschmeidiger, in der dritten, wenn sie überhaupt stattfand, was stets zu vermeiden ist, wird die Faser brüchig, pulverförmig und verliert ihre ganze Festigkeit.

Man weiß also, daß das Cl Verwandtschaft zum H hat, und daß die Farbstoffe und sonstigen Substanzen H enthalten, sowie daß die Reaktion mit der Bildung von Chlorwasserstoffsäure endet, und deshalb nahm man früher an, daß sich das Cl direkt mit dem H der organischen Stoffe verbinde, H Cl bilde und hierdurch die Zerstörung oder Zersetzung herbeiführe.

Da man jedoch die Beobachtung gemacht hat, daß zum leichteren Bleichen die Gegenwart von Wasser erforderlich ist, so muß man sich die Reaktionen folgendermaßen vorstellen:

Das H O in Gegenwart von Cl wird zersetzt in H und O, sein H vereinigt sich mit dem Cl zu H Cl, während der O des Wassers in den status nascens versetzt, sich auf den organischen fremden Stoff wirft, sich seines H bemächtigt, und ihn deshalb desorganisirt und zerstört. Der chemische Vorgang ist also folgender:

$$Cl + H\,O + H = H\,Cl + H\,O.$$

Wie man sieht, stützt sich diese Hypothese vollständig auf die Entziehung des, den zu entfernenden Substanzen zugehörigen

Wasserstoffs. Die erste Wirkung des Chlors ist also die eines Körpers, der unmittelbar Wasserstoff abscheidet; in der zweiten wirkt er durch das Dazwischentreten des Wassers als Oxydationsmittel.

Man erkennt aus obiger Entwickelung, daß also das Chlor nicht allein die zersetzende resp. bleichende Wirkung ausübt, sondern auch der Sauerstoff ebenfalls seinen Antheil daran hat, indem er, wie das Chlor, den organischen Stoffen ihren Wasserstoff entzieht, und auf diese Weise zerstört und somit bleicht.

In der Papierfabrikation wendet man das Chlor entweder als Gas selbst oder in Wasser gelöst, oder in seiner Verbindung mit Kalk als Chlorkalk an. Diese verschiedenen Methoden sind unter den Namen der Gasbleiche, der Bleiche mit flüssigem Chlor und der Bleiche mit unterchlorigsaurem Kalk oder Chlorkalk bekannt. Die zuerst und zuletzt genannten Methoden sind die am meisten gebräuchlichen, da das Bleichen mit flüssigem Chlor, oder vielmehr mit in Wasser gelöstem Chlorgas seine Schwierigkeiten hat, besonders in der Darstellung einer solchen Lösung im Winter, wenn die Temperatur unter 0° sinkt; es kann da leicht vorkommen, daß sich festes Chlorhydrat in Krystallen abscheidet, welches, wenn es sich in den Leitungsröhren absetzt, diese verstopfen und eine Explosion verursachen kann. Außerdem läßt sich die Wirkung des Chlors in dieser Form wenig regeln, welche anfänglich sehr energisch ist, nach und nach aber immer schwächer wird, was für die praktische Anwendung ganz unzuträglich ist; übrigens ersetzt der Chlorkalk dieses flüssige Chlor vollständig.

Lassen wir also diese zweite Methode ganz unberücksichtigt und gehen nun auf die Bleiche durch Chlorgas und die durch Chlorkalk näher ein.

a. Bleiche durch Chlorgas.

Diese Art Bleiche wendet man vorzugsweise bei groben und starkgefärbten Stoffen, bei denen eine intensive Bleiche nöthig ist, mit Vortheil an, weil dadurch der Pflanzenleim

und die Farben zerstört werden, und die Zersetzung der Scheben erleichtert wird.

Das Chlorgas stellt man für die Zwecke der Papierfabrikation meist nur auf zweierlei Art her: man entwickelt dasselbe entweder aus einem Gemenge von Kochsalz und Braunstein mittelst Schwefelsäure, oder aus Braunstein allein, unter Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure.

Die chemischen Vorgänge dabei sind folgende:

1. $Mn\,O_2 + Na\,Cl + 2\,(SO_3,\,H\,O)$
$= Na\,O,\,SO_3 + Mn\,O,\,SO_3 + 2\,H\,O + Cl$

und

2. $Mn\,O_2 + 2\,(H\,Cl) = 2\,H\,O + Mn\,Cl + Cl.$

Die Produkte, welche bei der ersten Bereitungsweise entstehen, sind also: Schwefelsaures Natron oder Glaubersalz, schwefelsaures Manganoxydul, Wasser und freies Chlor; die bei der zweiten: Wasser, Manganchlorür und freies Chlor.

Der Unterschied zwischen beiden Arten besteht darin, daß bei der ersten die Schwefelsäure, indem sie das Chlornatrium zersetzt, Salzsäure bildet, welche auf den Braunstein einwirkt, während man bei der andern schon fertig gebildete Salzsäure anwendet, wodurch der Vorgang natürlich einfacher wird. Bei beiden Herstellungsweisen ist es jedoch zweckmäßig, einen Ueberschuß von Braunstein anzuwenden, um die Menge der im Rückstande verbleibenden Salzsäure zu verringern; der überschüssige Braunstein wird nach beendeter Operation gewaschen und kann von Neuem benutzt werden.

Es ist oft gebräuchlich, die Rückstände aus den Retorten, in denen das Chlorgas entwickelt wurde, in einer ausgemauerten Grube sich ansammeln zu lassen, um sie später, wenn eine bestimmte Quantität beisammen ist, wieder zu benutzen. Man kann jedoch mit dieser Art von Aufbewahrung nicht vorsichtig genug sein. Verfasser selbst hat leider die Erfahrung machen müssen, wie nachtheilig eine solche Verfahrungsweise ist. Bekanntlich ist für die Papierfabrikation gutes, reines Wasser ein Hauptbedürfniß, und die Existenz mancher Fabrik hängt zum großen Theile davon ab; deshalb sorgt auch jede bessere Papierfabrik dafür, ein gutes Wasser, welches möglichst unter jedem Witterungsverhältniß gleichbleibt, sich zu verschaffen; es

wird dies dadurch erreicht, indem man Klärbassins anlegt, um dadurch nicht von der sehr veränderlichen Beschaffenheit des Flußwassers abzuhängen. Auch Verfasser legte aus diesem Grunde ein größeres Klärbassin an, und erhielt so ein schönes krystallhelles Wasser, welches durch Centrifugalpumpen an den Ort des Verbrauchs gebracht wurde. Da aber vorher schon seit Jahren die erwähnten Rückstände der Chlorgasbleiche in einer Grube aufbewahrt wurden, so hatte sich nach und nach das durch die Salzsäure aufgelöste Manganhyperoxyd in den Erdboden verbreitet und durch die Pumpen, besonders im Frühjahre, überhaupt bei anhaltender nasser Witterung und bei Hochwasser, wodurch der Erdboden sehr wasserhaltig wurde, demnach viel Mangan sich auflöste, nach dem Klärbassin gezogen, obgleich dasselbe von der Gasbleiche mindestens 180 Fuß entfernt liegt. Das Wasser wurde dadurch in seinen äußeren Eigenschaften allerdings nicht verändert, es blieb durchsichtig und rein, wurde aber, wenn es zum Bleichen mit Chlorkalk verwendet wurde, mehr oder weniger braun oder gelb gefärbt, indem das Chlorwasser das Mangan niederschlug; natürlich war auf diese Weise der Zweck des Bleichens vollständig verfehlt, da der Stoff, statt weiß zu werden, eine sehr starke gelbe Färbung erhielt.

Es wurde selbstverständlich versucht, diesen nachtheiligen Folgen entgegenzutreten, indem auf dem ganzen Terrain tiefe Löcher gebohrt wurden, in welche man theils Chlorwasser, theils Kalkmilch goß, um schon in der Erde diesen Niederschlag herbeizuführen; es kam jedoch zu keinem befriedigenden Resultate, da der Erdboden zu sehr mit Mangan durchdrungen war.

Verfasser führt dies nur an, um darzuthun, wie nachtheilig es für die weiteren Zwecke der Papierfabrikation werden kann, wenn unvorsichtig mit den Rückständen der Chlorgasbleiche umgegangen wird.

Da der Rückstand der ersten Herstellungsweise aus $Na\,O, SO_3$ und $Mn\,O, SO_3$ besteht, so kann man ersteres durch wiederholte Krystallisation von dem Mangansalze trennen und so für sich allein erhalten.

Um die Menge der freien Salzsäure zu erfahren, welche

nach Beendigung der Chlorgasentwickelung zurückbleibt, neutralisirt man den Rückstand mit $Na\,O, CO_2$, von welchem man soviel zufügt, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren nicht mehr verschwindet. Kennt man nun die Menge des verbrauchten $Na\,O, CO_2$, so kann man daraus mittelst der chemischen Aequivalente das Gewicht der im Ueberschuß vorhanden gewesenen $H\,Cl$ berechnen. Das so gefundene Gewicht entspricht aber erst wasserfreier oder gasförmiger $H\,Cl$, welches man, um das Gewicht der gewöhnlichen $H\,Cl$ zu finden, mit 3,33 zu multipliciren hat.

Was den Rückstand des zweiten Verfahrens anlangt, bei welchem man $H\,Cl$ direkt auf $Mn\,O_2$ wirken ließ, so ersieht man aus der Zusammensetzung desselben, daß nur die Hälfte von dem Cl entwickelt wird, als der angewandten $H\,Cl$ entspricht; die Bildung von Manganchlorür ist offenbar ein Verlust, dem man z. B. dadurch begegnen kann, daß man diesen Rückstand in schwefelsaures Manganoxydul umwandelt, um das noch übrige Chlor für sich zu gewinnen; oder man verwandelt durch einen Röstproceß den Rückstand in Manganoxyd, welches zu neuen Operationen dienen kann. Zu diesem Zwecke neutralisirt man zunächst den Rückstand durch Kalkmilch oder besser durch kohlensaures Ammoniak, und stellt vorerst kohlensaures Manganoxydul dar, welches durch Rösten seiner Cl_2 beraubt und in Manganoxyd $= Mn_2\,O_3$ übergeführt wird.

Aber es läßt sich auch das zurückgebliebene Manganchlorür selbst zu weiteren technischen Zwecken benutzen; bereitet man nämlich den Leim zur thierischen Leimung selbst, so läßt sich auch das Manganchlorür zum Auflösen des phosphorsauren Kalkes der Knochen anwenden.

Um zu prüfen, wie viel Chlor entwickelt wurde, resp. wie viel Manganhyperoxyd wirkte, ist vor Allem der nachstehende chemische Vorgang zu berücksichtigen, welcher der Untersuchung zu Grunde liegt:

$$2\,(Na\,O,\, S_2\,O_2) + J = Na\,O,\, S_2\,O_2$$
$$+ Na\,O,\, S_2\,O_2 + J = Na\,J + Na\,O,\, S_4\,O_5.$$

Hierin ist $Na\,O,\, S_2\,O_2$ unterschweflig saures Natron,

welches in der Papierfabrikation unter dem Namen Antichlor bekannt ist, und $Na\,O, S_4\,O_5$ heißt tetrathionsaures Natron.

Die nöthigen Atomzahlen sind für $Mn = 27{,}6$, $O = 8$, $S = 16$, $Na = 23$, $H = 1$, $Cl = 35{,}5$ und $J = 127$; hiernach ist die Atomzahl für $2\,(Na\,O, S_2\,O_2 + 5\,H\,O) = 248$.

Es sind nun 248 Gr., von dem $2\,(Na\,O, S_2\,O_2 + 5\,H\,O)$ aequivalent 127 Gr. J, aequiv. 35,5 Gr. Cl, aequiv. 43,6 $Mn\,O_2$.

Um die Rechnung zu vereinfachen, kann man alle Zahlen durch 10 dividiren, und man hat dann:

$$24{,}8 \text{ Gr. } (Na\,O, S_2\,O_2 + 5\,H\,O) = 12{,}7\ J$$
$$= 3{,}55\ Cl = 4{,}36 \text{ Gr. } Mn\,O_2.$$

Man bringt nun 24,8 Gr. $Na\,O, S_2\,O_2$ auf 1000 CC Lösung, oder 2,48 Gr. auf 100 CC; diese sind dann aequivalent 0,436 Gr. $Mn\,O_2$.

Um nun den Procentgehalt an reinem Braunstein oder Pyrolusit $= Mn\,O_2$ zu bestimmen, verfährt man wie folgt: In einem Sandbade erhitzt man langsam bei Gegenwart von verdünnter H Cl die 0,436 Gr. $Mn\,O_2$, welche 2,48 Gr. $Na\,O, S_2\,O_2$ entsprechen, und leitet das sich entwickelnde Cl in eine Lösung von K J, welche vorher auf 500 CC gebracht worden ist. Es wird sich das K mit dem Cl zu K Cl verbinden, und das J frei machen; natürlich wird dies so lange fortgesetzt, bis sich kein Cl mehr entwickelt. Damit kein Cl entweichen kann, ist es sicherer, das Cl erst in Natronlauge zu leiten und dann erst Jodkaliumlösung zuzusetzen; damit das J frei wird, giebt man so lange H Cl zu, als die Flüssigkeit violett bleibt, d. h. bis alles Jod freigeworden ist. Dann füllt man eine in CC eingetheilte Bürette mit der auf 100 CC gebrachten Lösung von $Na\,O\,S_2\,O_2$, und läßt davon in die J und K Cl enthaltende Flüssigkeit so viel zu, bis sich das J gelöst hat und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die dazu gelassene Menge der unterschwefligsauren Natronlösung in Kubikcentimetern, giebt gleichzeitig den Procentgehalt an $Mn\,O_2$ an.

Der Werth eines Braunsteines hängt außer von seinem Gehalt an Hyperoxyd auch von der zu seiner Zersetzung erforderlichen Menge H Cl ab. Es können Gemenge vorkommen,

von welchen gleiche Gewichtstheile gleiche Mengen Chlorgas entwickeln, und die dazu doch verschiedene Mengen H Cl gebrauchen. Es wird natürlich dasjenige am vortheilhaftesten sein, welches die kleinste Menge von H Cl erfordert, um alles Chlor zu erhalten. Diese Abweichungen rühren nicht allein von dem Gehalte an kohlsauren Erden, Thonerde und Eisenoxyd, sondern weit häufiger von den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans selbst her. So kommen z. B. vor: Pyrolusit = $Mn\,O_2$; Braunit = $Mn_2\,O_3$; Hausmannit = $Mn\,O,\ Mn_2\,O_3$, die alle nur 1 Aequivalent freien O enthalten, oder 1 Aequivalent Cl abgeben. Während im Pyrolusit ein Aequivalent Manganoxydul durch H Cl zu neutralisiren ist, sind bei Anwendung von Braunit 2 Aequivalent und von Hausmannit sogar 3 Aequivalent Oxydul zu neutralisiren; oder mit andern Worten: man braucht, um dieselbe Menge von Chlor zu entwickeln, bei Braunit 2 mal, und beim Hausmannit 3 mal soviel H Cl als beim Pyrolusit.

Schließlich sei noch erwähnt, daß der Halbstoff, wenn er gut durchgegast werden soll, nicht trocken sein darf, sondern er muß eine gewisse Feuchtigkeit besitzen, und dies hat seinen Grund darin, wie auch schon früher angeführt worden, daß bei Gegenwart von H O, welches durch das Cl zersetzt wird und mit dem H desselben H Cl bildet, der freigewordene O sich mit dem H der organischen Faser zu vereinigen strebt, und auf dieser Entziehung des H beruht theilweise die Bleichung; der O wirkt also gewissermaßen in Gemeinschaft mit der Chlorwasserstoffsäure. —

b. Bleiche durch Chlorkalk.

Der Chlorkalk ist nicht eine Verbindung von Chlor mit Kalk, sondern besteht in der Hauptsache aus unterchlorigsaurem Kalk, dem in der Regel noch Chlorcalcium und eine nicht constante Menge von Kalkhydrat beigesellt ist. Seine chemische Formel würde demnach sein:

$$Ca\,O,\,Cl\,O + Ca\,Cl + x\,(Ca\,O,\,H\,O).$$

Das sogenannte Chlorwasser, welches man durch Auflösen des Chlorkalkes in Wasser erhält, ist ebenfalls keine Verbindung

von Chlor und Wasser, sondern eine Lösung des unterchlorigsauren Kalkes in Wasser, und sollte eigentlich unterchlorigsaures Kalkwasser heißen.

Gleichgültig, ob man dasselbe durch unmittelbares Einleiten von Chlorgas in Kalkmilch oder durch Auflösen von Chlorkalk in Wasser bereitet hat, so besteht es, genauer bezeichnet, aus unterchlorigsaurer Kalklösung, Chlorcalciumlösung und einer unbedeutenden Menge freien Chlor's oder Kalkwasser, je nachdem das Eine oder Andere bei der Bereitung durch Chlorgas und Kalkmilch überwiegend geblieben ist; unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium sind aber stets in ziemlich gleichen Mengen in dem klaren Chlorwasser enthalten.

Die Salze, welche die unterchlorige Säure mit Alkalien und alkalischen Erden bildet, sind sehr kräftige Oxydationsmittel, die schon für sich, noch leichter aber, wenn ihnen eine Säure zugesetzt wird, die Pflanzenfarbstoffe zerstören. Wenn dies eine schwache Säure ist, so entwickeln sie unterchlorige Säure mit etwas Chlor gemengt; sie sind jedoch wenig haltbar, werden aber beständiger, wenn sie einen Ueberschuß von Base enthalten, wie dies bei dem für technische Zwecke bestimmten unterchlorigsauren Kalk stets der Fall ist.

Nur die unterchlorigsauren Salze sind es, die, bei Zusatz einer Säure, die unterchlorige Säure derselben in Freiheit setzt, die Pflanzenfarben mit derselben Energie angreifen, wie es das Chlorgas thut, nur mit dem Unterschiede, daß dabei die Festigkeit der Gewebe weniger leidet. Und dies ist auch der Grund, weshalb man gewöhnlich nur feinere und weniger gefärbte Stoffe der Bleiche mit Chlorkalk, der sogenannten Naßbleiche, unterwirft.

Nach Gay-Lussac hat ein Volum unterchloriger Säure = $Cl\,O$ ein doppelt so großes Entfärbungsvermögen als dasselbe Volum Chlor, denn die $Cl\,O$ wirkt einmal vermöge ihres Chlor-, das andere Mal vermöge ihres Sauerstoffgehaltes; man kann füglich die Wirkung der $Cl\,O$ gleich der Wirkung von $2\,Cl$ ansehen. Wenn eine Auflösung von unterchlorigsaurem Kalke bei Gegenwart einer Säure, z. B. Kohlensäure mit

einem Pflanzenfarbstoff in Berührung kommt, so findet folgender Vorgang statt:

$$Ca\,O, Cl\,O + CO_2 + 2\,H$$
$$= Ca\,O, CO_2 + H\,Cl + H\,O.$$

Es entsteht sonach eine Zersetzung des unterchlorigsauren Kalkes unter Bildung von kohlensaurem Kalk; ferner bildet sich Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Die Cl O wird also zunächst in Freiheit gesetzt, und sie ist es, welche sowol ihr Cl als ihr O das Bleichen bewirkt, indem ihr O mit dem H der Pflanzenfarbe Wasser, und das Chlor mit einem andern Theile H des Farbstoffes H Cl bildet.

Obgleich die in der Luft enthaltene Kohlensäure nur äußerst gering ist (sie beträgt nur 0,0004), so ist sie aber trotzdem genügend, den unterchlorigsauren Kalk zu zersetzen. Ihre Wirkung kann indessen nur sehr langsam sein, da sie außerdem eine schwache Säure ist; deshalb wendet man in der Praxis stärkere Säuren an, die eine schnellere Zersetzung bewirken. Nichts desto weniger bleibt das Bleichen bei Gegenwart von Kohlensäure das rationellste Verfahren, da diese Säure nicht auf die Pflanzenfaser einwirkt, und eine andauernde und gleichförmigere, folglich leichter zu regelnde Wirkung als alle übrigen Säuren ausübt, welche, ohne Vorsicht gebraucht, den großen Fehler haben, eine stürmische, zu plötzliche Gasentwickelung, auf welche völliger Stillstand in der Zersetzung eintritt, hervorzurufen.

Würde man also ein Verfahren ausfindig machen, welches Kohlensäure auf einfache Weise und in größeren Mengen zu liefern im Stande wäre, so würde die Anwendung der Kohlensäure jeder andern vorzuziehen sein. Didot erfand ein Bleichverfahren mit Kohlensäure, wobei er dieselbe aus dem Schornsteine entnahm, jedoch ist dieser Methode, obwol sie sonst ganz rationell ist, der Vorwurf einer zu großen Complicirtheit zu machen.

Man könnte auch die Kohlensäure verwenden, welche beim Brennen des Kalkes entsteht, vorausgesetzt, daß man den Kalkstein am Orte des Verbrauchs selbst brennt, was allerdings sehr selten geschieht; aber auch dieses Verfahren würde keine willkührliche Verwendung der Kohlensäure gestatten.

Aus diesen Gründen hat sich in der Papierfabrikation die Zersetzung des Chlorkalkes durch eine starke mineralische Säure, gewöhnlich Salz- oder Schwefelsäure, eingebürgert. Hierzu ist der Vorgang sehr einfach; bei Gegenwart von Schwefelsäure:

$$Ca\,O, Cl\,O + SO_3, H\,O = Ca\,O, SO_3 + H\,Cl + 2\,O.$$

Es zersetzt die SO_3 den $Ca\,O, Cl\,O$ und $Ca\,O, SO_3$ die $Cl\,O$ freimachend, welche nach früher angegebener Weise wirkt und $H\,Cl$ erzeugt; der freigewordene O bildet dann mit dem H des Farbstoffes $H\,O$. Die $H\,Cl$ findet dabei keine Basis, mit welcher sie sich verbinden kann und bleibt demnach in der Flüssigkeit. Dasselbe ist der Fall, wenn statt SO_3 Salzsäure genommen wird, nur daß an Stelle des schwefelsauren Kalks Chlorcalcium tritt:

$$Ca\,O, Cl\,O + H\,Cl = Ca\,Cl + H\,Cl + 2\,O.$$

Die Anwesenheit der freien Säure ist ein großer Uebelstand; sie wird entfernt durch Auswaschen und Neutralisiren, welches Letztere meist durch Soda bewirkt wird. Die Anwendung der Soda zu diesem Zwecke hat jedoch den Nachtheil, daß ein etwas zu großer Zusatz davon von höchst üblem Einfluß auf das spätere Leimen ist, indem Alkalien den Niederschlag der harzsauren Thonerde aufzulösen im Stande sind. Das beste Neutralisationsmittel ist wol der kohlensaure Kalk, die Schlemmkreide, denn von diesem löst sich nur gerade soviel auf, als zur Bindung der vorhandenen Salzsäure nöthig ist; ein kleiner Ueberschuß ist unschädlich; es muß dann aber nach der Neutralisation ausgewaschen werden, um das Chlorcalcium zu entfernen.

Auch läßt sich sehr gut zum Neutralisiren der Magnesit anwenden, aus dem bei Gegenwart von Salzsäure, Chlormagnesium, von Schwefelsäure, schwefelsaures Magnesia entsteht.

Man ersieht also hieraus, daß die Entstehung von freier Säure kein triftiger Grund ist, das übliche Bleichverfahren mit starken mineralischen Säuren zu verlassen, da die bei dem Vorgange entstehende freie Säure leicht neutralisirt werden kann. Der Hauptgrund welcher es wünschenswerth macht, diese starken Säuren nicht anzuwenden, liegt darin, wie auch schon oben

angedeutet, daß durch die energische Einwirkung der starken Säuren, eine so schnelle Entwickelung von unterchloriger Säure erfolgt, daß ein Theil derselben durch die beim Bleichen entstehende oder zur Zersetzung des Chlorkalkes zugegebene Salzsäure, in Chlor und Wasser zerlegt, entweicht: dadurch geht ein Theil des Chlorkalkes ungenützt verloren, und die Luft wird außerdem so mit Chlorgas erfüllt, daß der Aufenthalt in den Bleichräumen gefährlich werden kann.

Ferner üben die starken Säuren eine nachtheilige Wirkung auf die Faser selbst aus. Allen diesen Uebelständen wurde durch die Anwendung von Kohlensäure abgeholfen sein.

Gewöhnlich wendet man nur Schwefel- und Salzsäure zur Zersetzung des Chlorkalks an und verwirft die Salpetersäure, obgleich sie ebenfalls ein sehr leicht lösliches Salz mit dem Kalk bildet, deshalb für die Zwecke des Bleichens, weil sie die üble Eigenschaft hat, organische Stoffe gelb zu färben, und außerdem oft eisenhaltig ist. Unter allen fremden Körpern, welche eine Säure enthalten kann, ist Eisen derjenige, welcher nächst dem Mangan dem Bleichen am meisten nachtheilig ist.

Neuerdings hat man auch durch vergleichende Versuche mit Chlorkalk und Chlormagnesia (unterchlorigsaure Bittererde) gefunden, daß dieses letztere Salz stärker bleichend wirkt und sich leichter zersetzt als der Chlorkalk. Im Großen jedoch hat man dieses neue Bleichmittel noch nicht angewendet und es ist noch sehr die Frage, ob sich dieses Chlormagnesia Eingang verschaffen wird.

Das Leimen.

Durch den Trockenproceß hat das Papier seine Feuchtigkeit verloren, wodurch eine Menge feiner, offener Poren entsteht, die vorher mit Wasser angefüllt waren, und hieraus erklärt sich auch, daß ungeleimtes Papier in hohem Grade hygroskopisch ist. Der Zweck des Leimens ist es nun, diese kleinen Poren auszufüllen und dadurch gleichzeitig dem Papier eine größere Festigkeit und Steifheit zu geben. Diese Operation kann auf zweierlei Art geschehen, nämlich entweder, wenn das Papier

schon fertig ist, oder das Leimen erfolgt schon in der Papiermasse, ehe der fertige Stoff auf die Maschine kommt. Die erste Methode war früher allgemein in Anwendung und ist jetzt noch in England sehr in Aufnahme.

Diese Leimung geschieht mittelst thierischer Leimsubstanz, welche man sich aus Knochen, Hammelfüßen selbst herstellt, und sie in verdünntem Maße verwendet. Durch Kochen der genannten Materialien mit Wasser erhält man eine Auflösung von Gelatine (Leim) und Chondrin (Knorpelleim), aus welcher Alaun das letztere fällt.

In Deutschland wendet man diese Leimmethode meist nur noch bei der Fabrikation von Handpapieren an, da dieselbe für die Maschinenpapierfabrikation nicht vortheilhaft ist, indem die Anwendung des thierischen Leims ihre Schwierigkeiten hat, einerseits durch die leicht eintretende Fäulniß desselben, andererseits durch die complicirten Einrichtungen, welche dazu gehören, das fertige Papier ohne Ende mit Leimwasser zu imprägniren.

Es mußte deshalb mit Beginn der Maschinenpapierfabrikation ein anderes, besseres und einfacheres Verfahren ausfindig gemacht werden, welches diesen Schwierigkeiten nicht unterworfen war, und es gelang, indem man der Papiermasse, während dieselbe sich noch in den Stoffmühlen befand, den Leim zutheilte, welcher aber nicht mehr aus thierischen, sondern vegetabilischen Substanzen bestand. Die Bereitung des vegetabilischen Leimes geschieht dadurch, daß man auf Harz Alkalien, gewöhnlich kohlensaures Natron einwirken läßt, wodurch eine Harzseife entsteht, die dann mittelst Alaun oder schwefelsaurer Thonerde niedergeschlagen wird.

Harze verbinden sich nämlich bei Siedehitze, wo sie vollkommen flüssig werden, leicht und noch schneller als die Fette mit Alkalien; diese Verbindung oder uneigentliche Verseifung gelingt fast eben so leicht mit kohlensaurem als mit ätzendem Natron, und erheischt weder besondere Umstände noch Vorsichtsmaßregeln. Die Seife scheidet sich bei Ueberschuß von kohlensaurem Natron, oder auch bei Gegenwart von Chlornatrium an der Oberfläche als eine weiche, dicke, schleimige braune

Masse ab, welche stark nach Harz riecht und bis 15,8% trockenes Natron enthält. Der Wassergehalt dieser Seife, obgleich nicht mehr als 27 bis 30 Procent betragend, ist nichts desto weniger hinreichend, dieselbe schmierig und dickflüssig zu machen, eine Beschaffenheit, welche durch längeres Liegen an der Luft nicht verschwindet. Die Anziehung der Seife zum Wasser ist nämlich so groß, daß sie nicht allein ihr Wasser an der Luft nicht verliert, sondern sogar zerfließt, wenn sie künstlich zu einer harten Masse ausgetrocknet war.

Ein Theil des Harzes scheint indessen in der Unterlauge gelöst zu bleiben, wie man aus der starken braunen Färbung schließen muß.

Um zu sehen, ob das zu verwendende Harz rein ist, und zu bestimmen, wieviel Unreinigkeiten darin sind, welche nicht mehr als 3 Procent betragen dürfen, verbrennt man etwas feingepulvertes und vorhergewogenes Harz, und glüht es dann noch vollständig aus; was zurückbleibt sind die Unreinigkeiten, denn reines Harz würde ohne allen Rückstand verbrennen.

Um nun in einer Harzseife, welche aus harzsaurem Natron besteht, den Gehalt an Natron und Harzsäure zu bestimmen, kann man auf folgende Weise verfahren:

Nachdem man eine gewisse Menge Harzseife abgewogen hat, welches Gewicht $= g$ sein mag, äschert man dieselbe ein, und der Rückstand wird aus $Na\,O, CO_2$ bestehen, welches ein Gewicht von g_1 haben mag.

Die nöthigen Atomzahlen sind nun für $Na = 23$, $O = 8$, also für $Na\,O = 31$; ferner $C = 6$, $O = 8$, demnach $CO_2 = 22$, folglich entspricht dem $Na\,O, CO_2$ die Zahl 53. Es verhält sich nun: $53 : 31 = g_1 : x$, woraus $x = \frac{31 . g_1}{53}$, also beträgt der Gewichtstheil von $Na\,O = \frac{31 . g_1}{53}$. Dies in Procenten ausgedrückt, wo y die Procentzahl für $Na\,O$ bedeuten mag, so gilt folgende Proportion:

$$g : g_1 = 100 : y, \text{ woraus}$$

$$y = \frac{100\, g_1}{g} \text{ folgt.}$$

In diese Gleichung sind dann nur die Werthe von g und g_1 zu substituiren und man erhält den Procentgehalt an Na O in Zahlen.

Bedeutet dann y_1 die Procentzahl für die Harzsäure, so findet sich dieselbe nach der Gleichung:

$$y_1 = 100 - y = 100 - \frac{100\, g_1}{g}.$$

Die Harzseife oder das harzsaure Natron wird nun, wie schon oben angeführt, bei Gegenwart einer Alaun- oder schwefelsauren Thonerdelösung durch letztere niedergeschlagen, und hierauf beruht nun die eigentliche Leimung des Papierstoffes. Vom theoretischen Standpunkte aus wäre es nun am richtigsten, der Papiermasse zuerst die schwefelsaure Thonerdelösung zuzusetzen, und erst später, nachdem jede Faser damit durchgedrungen ist, was man beizen nennt, das harzsaure Natron nachzugeben, weil es von Vortheil zu sein scheint, daß man dem Alaun oder der schwefelsauren Thonerde erst Zeit gebe in das Innere der Faser einzudringen, ehe man ihn durch Zusatz eines Fällungsmittels unlöslich macht.

Obgleich nun in der Praxis schon oft Versuche in der angeführten Weise gemacht worden sind, so haben sie trotzdem nicht zu befriedigenden Resultaten geführt und man ist wieder zu der umgekehrten Leimungsmethode zurückgekehrt, erst die Harznatronlösung mit der Faser sich mengen zu lassen und dann erst die schwefelsaure Thonerde zuzugeben, und zwar aus folgenden Gründen:

Die Pflanzenfaser hat ein außerordentlich großes Bestreben Säuren in sich aufzunehmen, so daß sie solche nicht allein aus Lösungen auffsaugt, sondern sogar Salze zersetzt, indem sie die Säuren entzieht und die Metalloxyde an der Oberfläche zurückläßt. Wird demnach Alaun oder schwefelsaure Thonerde der Papierfaser zugesetzt, so nimmt diese die Schwefelsäure auf und läßt die Thonerde, mindestens sehr basisch, zurück, die dann in diesem Zustande nicht mehr fähig ist eine vollkommene Verbindung mit dem harzsauren Natron zu Harzleim einzugehen, und zum großen Theile in gelöstem Zustande

zurückbleibt, wenn nicht ein bedeutender Ueberschuß von schwefelsaurer Thonerde dies verhütet. —

Anders ist es beim vorherigen Zusatze des harzsauren Natrons; da findet keine Trennung statt, wenn nicht der zu leimende Stoff sauer reagirt, die Lösung vertheilt sich gleichmäßig durch den ganzen Stoff und die schwefelsaure Thonerde oder der Alaun schlagen sich leicht auf die Faser nieder. —

Was nun den chemischen Vorgang bei dieser Leimung anlangt, so hat man sich denselben auf folgende Weise zu erklären: Die Zersetzung des harzsauren Natrons durch ein Salz geht so vor sich, daß die Harzsäure sich mit der Basis des zur Zersetzung angewandten Salzes zu einem käseartigen, unlöslichen Niederschlage vereinigt, während die Säure des Salzes sich mit dem Natron der Harzseife verbindet, da wie im vorliegenden Falle bei Anwendung von schwefelsaurer Thonerde, die stärkere Schwefelsäure derselben die Harzsäure verdrängt. Es ist zur Zersetzung eines Aequivalentes Harzseife ein Aequivalent Säure nöthig; da nun die schwefelsaure Thonerde in einem Aequivalente drei Aequivalente Schwefelsäure enthält, denn die Zusammensetzung derselben ist Al_2O_3, $3SO_3$, so braucht man zur Zersetzung eines Aequivalentes harzsauren Natrons nur $^1/_3$ Aequivalent schwefelsaure Thonerde.

Die schwefelsaure Thonerde, welche man in der Neuzeit zu dem Zwecke des Leimens theils allein, theils in Gemeinschaft mit Alaun anwendet, hat jedoch einen Nachtheil, nämlich daß sie oft freie Säure enthält, welche der Operation leicht entgegenwirken kann.

Es ist auch von Interesse zu erfahren, wieviel in einer zu verwendenden schwefelsauren Thonerde überhaupt SO_3 enthalten ist. Zu diesem Zwecke wiegt man sich einen Theil von derselben ab, welches Gewicht t heißen mag, und löst diese bestimmte Quantität in Wasser, zu welcher Lösung man Chlorbarium zusetzt, wobei sich ein weißer Niederschlag von BaO, SO_3 bildet; es ist gut einen Ueberschuß von $BaCl$ zuzusetzen, damit man sicher ist, alle SO_3 gebunden zu haben. Dann wässert man auf einem Filter den Niederschlag aus, um das überschüssige $BaCl$ zu entfernen; nachdem Niederschlag

und Filter getrocknet, äschert man beide ein, glüht dann noch Alles aus, um die Kohlentheilchen des Filters zu beseitigen, und bestimmt dann das Gewicht des so erhaltenen $Ba\,O, SO_3$, welches $= b$ sei. Die Atomzahlen von $Ba = 68{,}5$, $O = 8$, $SO_3 = 40$ lassen mit Hülfe der bekannten Gewichte t und b, erst das Gewicht der SO_3, und dann den Gehalt an SO_3 in Procenten der schwefelsauren Thonerde leicht bestimmen. Nach obigen Zahlen findet sich für $Ba\,O, SO_3 = 116{,}5$ und wenn x das Gewicht der SO_3 bedeutet, so ist: $116{,}5 : 40 = b : x$, woraus sich $x = \frac{40\,b}{116{,}5}$ findet, und den Procentgehalt y an SO_3 erhält man aus der Gleichung:

$t : x = 100 : y$ und

$y = \frac{100\,x}{t} = \frac{4000\,b}{116{,}5\,t}$ Procent.

Aehnlich verfährt man, um den Gehalt an reiner Thonerde in der $Al_2\,O_3, 3\,SO_3$ zu finden. Man wiegt sich von der zu untersuchenden $Al_2\,O_3, 3\,SO_3$ wieder eine gewisse Menge t ab, löst diese in Wasser und setzt der erkalteten Lösung soviel Ammoniak zu, bis sich alle Thonerde niedergeschlagen hat zu einer gallertartigen Masse, welcher man schließlich noch etwas Schwefelammonium zugiebt; diese jetzt grünlich-schwarz aussehende dicke Flüssigkeit wird nun gekocht und dann filtrirt, und der Niederschlag, welcher aus Thonerdehydrat besteht, getrocknet und ausgeglüht, um das Wasser aus demselben zu entfernen; der Rückstand ist dann reine Thonerde, welche man nur zu wiegen braucht, um ihr Gewicht t zu bestimmen. Es sind dann in t Gewichtstheilen $Al_2\,O_3, 3\,SO_3$, t_1 Gewichtstheile reiner $Al_2\,O_3$ enthalten; oder in Procenten ausgedrückt:

$1 : t_1 = 100 : y$, woraus:

$y = 100\,t_1$ Procent sich findet.

Da die schwefelsaure Thonerde immer ziemlich viel Wasser enthält, so ist es nöthig auch diesen Wassergehalt kennen zu lernen. Man mengt einen vorher bestimmten Gewichtstheil t der zu prüfenden $Al_2\,O_3, 3\,SO_3$ mit einer ungefähr gleichgroßen Quantität Bleioxyd, welches letztere vorher ausgeglüht wird, um etwa darin enthaltene Kohlensäure auszutreiben.

Das P b O verbindet sich, wenn auch die Mischung geglüht wird, mit der Schwefelsäure zu Pb O, SO_3 und das Wasser entweicht. Der Zusatz von Pb O geschieht deshalb, um die SO_3 zu binden, damit sie durch das Glühen nicht ebenfalls mit dem Wasser entweiche. Die Gewichtsdifferenz giebt dann den Gehalt an Wasser in der $Al_2 O_3$, 3 SO_3 an, welcher gleich w Gewichtstheile sein mag; wenn man dieses Gewicht w in Procenten ausdrückt, so findet sich nach der Proportion:

$$t : w = 100 : y,$$

$$y = \frac{100\,w}{t} \text{ Procent.}$$

Schließlich sei noch erwähnt, daß, da die im Handel vorkommende schwefelsaure Thonerde oft mehr oder weniger eisenhaltig ist, man die Gegenwart von Eisen leicht nachweisen kann, indem man dem gelatinösen, weißen Niederschlage aus der schwefelsauren Thonerde durch Ammoniak, etwas Schwefelwasserstoff zusetzt, wodurch der Niederschlag eine schwärzliche Färbung erhält, wenn Eisen vorhanden war, welche dann durch Bildung von Fe S hervorgebracht wird.

Hiermit glaubt der Verfasser in der Hauptsache alles zur Erledigung gebracht zu haben, was sich über diese 3 Operationen, welche die wichtigsten in der Papierfabrikation sind, sagen ließ. —

In dem Vorhergehenden war bis jetzt indessen nur die Rede von den physikalischen und chemischen Einflüssen, welche auf die Haderfaser wirken, um dieselbe für die Zwecke der Papierfabrikation tauglich zu machen.

In neuester Zeit jedoch verwendet man, da für den so hochgestiegenen Papierconsum die Hadernfasern allein nicht mehr ausreichen, in ausgedehntem Maße auch noch andere Pflanzenfasern als die Hanf-, Flachs- und Baumwollfaser, welche zum Unterschiede den Namen „Papierstoffsurrogate" führen.

Diese werden von dem Verfasser in einer besonderen Abhandlung näher betrachtet werden.